

10/537804

URZĄD PATENTOWY RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ



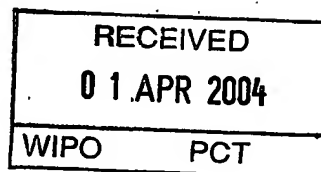
PCT/JP 03/15904

11. 3. 2004

ZAŚWIADCZENIE

AMMONO Sp. z o.o.
Warszawa, Polska

NICHIA CORPORATION
Anan-Shi, Japonia



złożyli w Urzędzie Patentowym Rzeczypospolitej Polskiej dnia 11 grudnia 2002 r. podanie o udzielenie patentu na wynalazek pt. „Sposób zmniejszania poziomu zanieczyszczeń w objętościowym monokrystalicznym azotku zawierającym gal.”

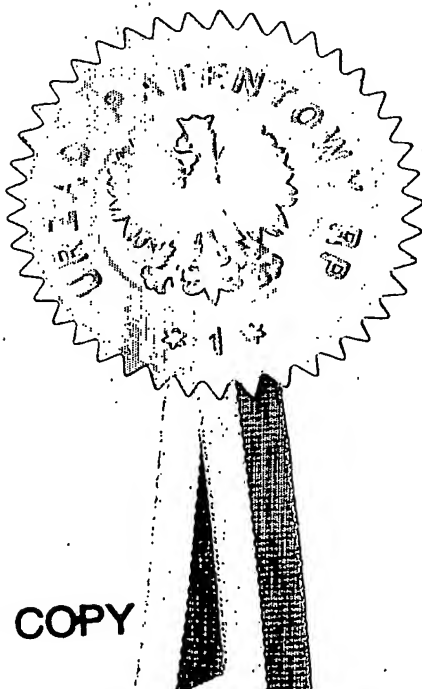
Dołączone do niniejszego zaświadczenia opis wynalazku, zastrzeżenia patentowe i rysunki są wierną kopią dokumentów złożonych przy podaniu w dniu 11 grudnia 2002 r.

Podanie złożono za numerem P-357703.

Warszawa, dnia 20 listopada 2003 r.

z upoważnienia Prezesa

inż. Barbara Zabczyk
Naczelnik



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

Sposób zmniejszania poziomu zanieczyszczeń w objętościowym monokrystalicznym azotku zawierającym gal

Przedmiotem wynalazku jest sposób zmniejszania poziomu zanieczyszczeń w objętościowym monokrystalicznym azotku zawierającym gal, zwłaszcza o wzorze ogólnym $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, gdzie $0 \leq x \leq 1$, wytwarzanego w środowisku nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego, z dodatkiem mineralizatora. Produkt otrzymywany sposobem według wynalazku ma zastosowanie jako podłoże do osadzania epitaksjalnych warstw półprzewodnikowych w procesie wytwarzania urządzeń optoelektrycznych.

Wymagania jakościowe wobec podłoża do osadzania epitaksjalnych warstw półprzewodnikowych do wytwarzania urządzeń optoelektronicznych są bardzo wysokie.

Urządzenia optoelektroniczne oparte na azotkach wytwarzane są zwykle na podłożach z szafiru lub węgla krzemu, których stałe sieci krystalicznych są różne od stałych sieci krystalicznych osadzanych warstw azotkowych (tzw. heteroepitaksja). W najczęściej stosowanej metodzie MOCVD osadzanie GaN prowadzone jest z amoniaku i związków metalorganicznych z fazy gazowej, zaś osiągane szybkości wzrostu powodują, że nie jest możliwe otrzymanie warstwy objętościowej. Zastosowanie warstwy buforowej powoduje obniżenie powierzchniowej gęstości dyslokacji, lecz nie bardziej niż do ok. $10^8/\text{cm}^2$. Do wytwarzania monokrystalicznego objętościowego azotku galu zaproponowano inną metodę, polegającą na osadzaniu epitaksjalnym z wykorzystaniem halogenków w fazie gazowej (HVPE) ["Optical patterning of GaN films" M.K.Kelly, O.Ambacher, Appl. Phys. Lett. 69 (12) (1996) oraz "Fabrication of thin-film InGaN light-emitting diode membranes" W.S.Wrong, T. Sands, Appl. Phys. Lett. 75 (10) (1999)]. Metoda ta pozwala na wytworzenie podłoża GaN o średnicy dwóch cali, których jakość nie jest jednak wystarczająca dla laserów półprzewodnikowych, ponieważ powierzchniowa gęstość dyslokacji (defektów) nadal wynosi od ok. 10^7 do ok. $10^9/\text{cm}^2$. Ostatnio, do obniżenia gęstości dyslokacji stosuje się metodę bocznego narastania epitaksjalnego (ELOG). W metodzie tej na podłożu szafirowym tworzy się najpierw warstwę GaN, na której osadza się warstwę z SiO_2 w formie pasków lub siatki. Na tak przygotowanym podłożu można z kolei prowadzić boczne narastanie GaN, prowadzące do

obniżenia gęstości dyslokacji do ok. $10^7/\text{cm}^2$. Wzrost objętościowych kryształów azotku galu oraz innych metali grupy XIII (IUPAC, 1989) jest niezwykle trudny. Standardowe metody krystalizacji z roztopu i metody sublimacyjne nie znajdują zastosowania ze względu na rozkład azotków na metale i N_2 . W metodzie HNP [„Prospects for high-pressure crystal growth of III-V nitrides” S. Porowski *et al.*, Inst. Phys. Conf. Series, 137, 369 (1998)] rozkład ten jest hamowany poprzez zastosowanie atmosfery azotu pod wysokim ciśnieniem. Wzrost kryształów jest prowadzony w stopionym galu, a więc w fazie ciekłej i umożliwia otrzymanie płytek GaN o rozmiarach rzędu 10 mm. Aby osiągnąć wystarczającą rozpuszczalność azotu w galu konieczne jest zastosowanie temperatur rzędu 1500°C oraz ciśnień rzędu 1500 MPa.

W innym znanym sposobie w celu obniżenia temperatury i ciśnienia procesu wzrostu, zaproponowano zastosowanie nadkrytycznego amoniaku. W szczególności pokazano, że możliwe jest otrzymanie krystalicznego azotku galu poprzez syntezę z galu i amoniaku, o ile do tego ostatniego wprowadzi się amidki metali alkalicznych (KNH_2 lub LiNH_2). Procesy były prowadzone przy temperaturach do 550°C i ciśnieniach do 500 MPa, zaś uzyskane kryształy miały rozmiary rzędu $5\mu\text{m}$ [„AMMONO method of BN, AlN, and GaN synthesis and crystal growth” R. Dwiliński *et al.*, Proc. EGW-3, Warsaw, June 22-24, 1998, MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research, <http://nsr.mij.mrs.org/3/25>]. Przy zastosowaniu nadkrytycznego amoniaku udało się również uzyskać rekrytalizację azotku galu w obszarze materiału źródłowego, jakim był drobnokrystaliczny GaN [„Crystal Growth of gallium nitride in supercritical ammonia” J.W.Kolis *et al.*, J. Cryst. Growth 222, 431-434 (2001)]. Zasadniczym czynnikiem umożliwiającym ową rekrytalizację było wprowadzenie do nadkrytycznego amoniaku amidku (KNH_2) i jednocześnie niewielkiej ilości halogenku (KI). W procesach prowadzonych w temperaturze 400°C i ciśnieniu 340 MPa otrzymano kryształy GaN o rozmiarach rzędu 0,5 mm. Nie udało się jednak zaobserwować transportu chemicznego w nadkrytycznym roztworze, a w szczególności wzrostu na zarodkach.

Żywotność optycznych urządzeń półprzewodnikowych zależy w sposób zasadniczy od jakości krystalicznej aktywnych optycznie warstw, a w szczególności od powierzchniowej gęstości dyslokacji. Dla laserów półprzewodnikowych opartych na GaN korzystne jest obniżenie gęstości dyslokacji w podłożowej warstwie GaN do poniżej $10^6/\text{cm}^2$, co jest niezwykle trudne w stosowanych obecnie metodach.

W polskim zgłoszeniu patentowym nr P-347918 z dnia 6 czerwca 2001 r. ujawniono sposób otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal z materiału źródłowego zawierającego gal na drodze selektywnej krystalizacji na zarodku z nadkrytycznego roztworu amoniakalnego, pozwalającego na uzyskiwanie azotku zawierającego gal o niskiej powierzchniowej gęstości dyslokacji.

Stąd też, głównym celem niniejszego wynalazku jest zapewnienie sposobu wytwarzania objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal o dodatkowo polepszonych parametrach jakościowych, umożliwiających jego zastosowanie w optoelektronice i elektronice. Cel ten osiągnięto poprzez opracowanie sposobu według obecnego wynalazku.

Sposób zmniejszania poziomu zanieczyszczeń w objętościowym monokrystalicznym azotku zawierającym gal, zwłaszcza o wzorze ogólnym $Al_xGa_{1-x}N$, gdzie $0 \leq x \leq 1$, wytwarzanym w środowisku nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego, z dodatkiem mineralizatora, według wynalazku polega na tym, że materiał źródłowy zawierający gal o wzorze ogólnym $Al_xGa_{1-x}N$, w którym $0 \leq x \leq 1$, lub jego prekursor, bądź prekursory przeprowadza się stopniowo do nadkrytycznego roztworu amoniakalnego i prowadzi się selektywną krystalizację azotku zawierającego gal na co najmniej jednym zarodku, w temperaturze wyższej niż temperatura rozpuszczania materiału źródłowego i/lub pod ciśnieniem niższym niż ciśnienie rozpuszczania materiału źródłowego, a następnie otrzymany objętościowy monokrystaliczny azotek zawierający gal poddaje się procesowi wygrzewania w atmosferze gazu obojętnego, ewentualnie z dodatkiem tlenu, w temperaturze od około $600^\circ C$ do $1050^\circ C$ otrzymując materiał o lepszej jakości krystalicznej niż przed wygrzewaniem.

Korzystnie, w sposobie według wynalazku jako gaz obojętny stosuje się azot i/lub argon.

Korzystnie, zgodnie z wynalazkiem wygrzewanie prowadzi się w atmosferze gazu obojętnego z dodatkiem tlenu, w ilości od 10 do 30 % objętościowych.

W sposobie według wynalazku etap wygrzewania prowadzi się jednoetapowo lub wieloetapowo aż do osiągnięcia pożądanego poziomu zanieczyszczeń takich jak wodór i/lub amoniak, i/lub jony pochodzące od zanieczyszczeń powstających w procesie krystalizacji i/lub podczas wygrzewania.

W pierwszym etapie procesu według wynalazku wytwarza się na zarodkach objętościowy monokrystaliczny azotek zawierający gal o dobrych parametrach pod względem jakości krystalicznej (o niskiej gęstości dyslokacji) i własności elektrycznych. Pewna poprawa lub zmiana własności wytwarzanego kryształu azotku zawierającego gal możliwa jest w ramach kontroli parametrów tego etapu. Jednakże, jedynie drugi etap sposobu według wynalazku (proces wygrzewania) umożliwia usunięcie z wytworzonego objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal, przynajmniej w warstwie przypowierzchniowej zanieczyszczeń pochodzących ze środowiska reakcji prowadzonych zgodnie z pierwszym etapem sposobu według wynalazku, takich jak wodór i amoniak, a także jony pochodzące od zanieczyszczeń powstających w procesie krystalizacji i/lub podczas wygrzewania. W etapie wygrzewania wodór, amoniak a także jony od nich pochodzące mogą ulegać dalszym

przemianom, sprzyjającym ich usuwaniu z objętościowego krystalicznego azotku zawierającego gal.

Inne zanieczyszczenia objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal, pochodzące ze środowiska reakcji w pierwszym etapie sposobu według wynalazku, takie jak domieszki metali grupy I (IUPAC 1989) czyli metali alkalicznych, wprowadzanych do układu w charakterze mineralizatora, ewentualnie ze śladowymi ilościami pierwiastków grupy II (stanowiących zanieczyszczenia mineralizatora), a także inne pierwiastki takie jak Ti, Fe, Co, Cr, oraz Ni, pochodzące ze stosowanej aparatury nie ulegają eliminacji w drugim etapie sposobu według wynalazku.

Ponadto, objętościowy monokrystaliczny azotek zawierający gal, może zawierać intencjonalnie wprowadzone domieszki typu donorowego i/lub akceptorowego i/lub magnetycznego, o koncentracjach od $10^{17}/\text{cm}^3$ do $10^{21}/\text{cm}^3$, których zawartości nie ulegają obniżeniu w wyniku realizacji drugiego etapu sposobu według wynalazku.

Jako zarodki w sposobie według wynalazku stosuje się kryształy posiadające przynajmniej krystaliczną warstwę azotku zawierającego gal i/lub inne pierwiastki grupy XIII, o powierzchniowej gęstości dyslokacji niższej niż $10^6/\text{cm}^2$.

W korzystnym przykładzie realizacji sposobu według wynalazku otrzymuje się produkt o powierzchniowej gęstości dyslokacji zbliżonej do $10^4/\text{cm}^2$ przy jednoczesnej szerokości połówkowej refleksu rentgenowskiego od płaszczyzny (0002) poniżej 60 arcsec (dla wiązki Cu K α_1).

Sposób według wynalazku obejmuje rozpuszczanie materiału źródłowego zawierającego gal w nadkrytycznym rozpuszczalniku oraz krystalizację azotku zawierającego gal na powierzchni kryształu zarodkowego w temperaturze wyższej i/lub ciśnieniu niższym niż dla procesu rozpuszczania.

Rozpuszczalnik nadkrytyczny stosowany w sposobie według wynalazku zawiera NH_3 i/lub jego pochodne oraz jony pierwiastków grupy I, a materiał źródłowy składa się zasadniczo z azotku zawierającego gal i/lub jego prekursorów wybranych z grupy obejmującej azydki, imidki, amido-imidki, amidki, wodorki, związki metaliczne i stopy zawierające gal, jak również metaliczny gal.

Jako mineralizator stosowane mogą być metale alkaliczne, ich związki i mieszaniny. Metale alkaliczne mogą być wybrane spośród Li, Na, K, Rb i Cs, zaś ich związki mogą być wybrane spośród wodorków, amidków, imidków, amido-imidków, azotków oraz azydków.

Pierwszy etap sposobu według wynalazku obejmuje proces krystalizacji na zarodku, prowadzony w autoklawie, w temperaturach od 100°C do 800°C i pod ciśnieniem od 10 MPa do 1000 MPa, a stosunek molowy jonów metali

alkalicznych do pozostałych składników w nadkrytycznym rozpuszczalniku ma wartość w zakresie od 1:200 do 1:2.

Obecny wynalazek jest zilustrowany na rysunku, na którym Fig. 1 przedstawia wykres zależności rozpuszczalności GaN w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym zawierającym amidek potasu ($\text{KNH}_2:\text{NH}_3=0,07$ molowo) od ciśnienia dla $T=400^\circ\text{C}$ i $T=500^\circ\text{C}$, Fig. 2 przedstawia przykładowy wykres zmiany w czasie temperatury w autoklawie w pierwszym etapie sposobu według wynalazku, Fig. 3 przedstawia inny przykładowy wykres zmiany w czasie temperatury w autoklawie w pierwszym etapie sposobu według wynalazku, Fig. 4 przedstawia widma ramanowskie uzyskane dla objętościowego monokrystalicznego azotku galu odpowiednio po pierwszym i drugim etapie sposobu według wynalazku, Fig. 5 przedstawia przekrój osiowy autoklawu i zespołu pieców wykorzystywanych przy realizacji obecnego wynalazku, zaś Fig. 6 przedstawia rysunek perspektywiczny urządzenia do otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal.

Zgodnie z niniejszym wynalazkiem zmniejsza się poziom zanieczyszczeń w objętościowym monokrystalicznym azotku zawierającym gal krystalizowanym na zarodku, w wyniku wytworzenia transportu chemicznego w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym zawierającym jeden lub więcej mineralizatorów o charakterze amonozasadowym, a terminy używane w dokumentacji obecnego wynalazku należy rozumieć według niżej przedstawionych definicji:

Azotek zawierający gal jest związkiem chemicznym posiadającym w swojej strukturze co najmniej atom galu i atom azotu, jest to zatem co najmniej związek dwuskładnikowy GaN, związek trójskładnikowy AlGaN, InGaN oraz związek czteroskładnikowy AlInGaN, a skład innych pierwiastków względem galu w jego strukturze może być zmieniany w stopniu, który nie koliduje z amonozasadowym charakterem techniki krystalizacji.

Objętościowy monokrystaliczny azotek zawierający gal oznacza monokrystaliczne podłoże z azotku zawierającego gal, na którym metodą MOCVD lub metodami wzrostu epitaksjalnego takimi jak np. HVPE mogą być wytwarzane urządzenia optoelektroniczne jak np. diody elektroluminescencyjne (LED) czy diody laserowe (LD).

Prekursor azotku zawierającego gal jest substancją lub mieszaniną zawierającą co najmniej gal, a ponadto może zawierać również metale alkaliczne, pierwiastki grupy XIII (wg IUPAC 1989), azot i/lub wodór, oraz metaliczny gal, jego stopy lub związki metaliczne, wodorki, amidki, imidki, amido-imidki i azydki, które mogą tworzyć związki galowe rozpuszczalne w zdefiniowanym poniżej nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym

Materiałem źródłowym zawierającym gal jest azotek zawierający gal lub jego prekursor. Jako materiał źródłowy można użyć GaN otrzymany metodami topnikowymi (flux methods), metodą HNP, metodą HVPE lub polikrystaliczny

GaN uzyskany z metalicznego galu w wyniku reakcji w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym.

Nadkrytycznym rozpuszczalnikiem amoniakalnym jest nadkrytyczny rozpuszczalnik, składający się co najmniej z amoniaku, w którym zawarty jest jeden lub więcej rodzajów jonów metali alkalicznych, służący do rozpuszczenia azotku zawierającego gal.

Mineralizatorem jest substancja dostarczająca do nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego jeden lub więcej rodzajów jonów metali alkalicznych, wspomagająca rozpuszczanie azotku zawierającego gal.

Rozpuszczanie materiału źródłowego zawierającego gal to odwracalny lub nieodwracalny proces tworzenia przez materiał źródłowy rozpuszczalnych w nadkrytycznym rozpuszczalniku związków galowych, na przykład kompleksów galowych. Kompleksy galowe to kompleksowe związki chemiczne, w których ligandy typu NH_3 lub jego pochodnych NH_2^- , NH^{2-} otaczają centralnie położony gal.

Nadkrytyczny roztwór amoniakalny oznacza roztwór powstały w wyniku rozpuszczenia w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym materiału źródłowego zawierającego gal.

Rozpuszczalność: Z naszych doświadczeń wynika, że w wystarczająco wysokiej temperaturze i ciśnieniu, między ciałem stałym, jakim jest azotek zawierający gal a nadkrytycznym roztworem może wystąpić stan równowagi. Dlatego też rozpuszczalność azotku zawierającego gal można zdefiniować jako równowagowe stężenie rozpuszczalnych związków galu otrzymanych we wspomnianym powyżej procesie rozpuszczania azotku zawierającego gal. W tym procesie stężenie równowagowe, tj. rozpuszczalność można regulować dokonując zmian składu rozpuszczalnika, temperatury i/lub ciśnienia.

Ujemny współczynnik temperaturowy rozpuszczalności oznacza, że przy zachowaniu wszystkich pozostałych parametrów, rozpuszczalność jest malejącą funkcją temperatury. Natomiast **dodatni współczynnik ciśnieniowy rozpuszczalności** oznacza, że przy zachowaniu wszystkich pozostałych parametrów rozpuszczalność jest rosnącą funkcją ciśnienia. Nasze badania pozwalają stwierdzić, że rozpuszczalność azotku zawierającego gal w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym, przynajmniej w zakresie temperatur od 300 do 550°C i ciśnieniu od 100 do 550MPa, wykazuje ujemny współczynnik temperaturowy i dodatni współczynnik ciśnieniowy. Oznacza to przykładowo, że zgodnie z wykresem Fig. 1, po rozpuszczeniu materiału źródłowego w autoklawie utrzymywanym przez 8 dni na poziomie 400°C (czyli po procesie rozpuszczania), można uzyskać ponowną krystalizację azotku galu dzięki zwiększeniu temperatury wewnątrz pieca do 500°C i przy zachowaniu stałego ciśnienia na poziomie 200MPa (proces krystalizacji). Z kolei, zgodnie z wykresem Fig. 2, po rozpuszczeniu materiału źródłowego w autoklawie w warunkach podwyższonego ciśnienia utrzymywanego przez 2 dni na poziomie 350MPa

(czyli po procesie rozpuszczania), można uzyskać ponowną krystalizację azotku galu poprzez obniżenie ciśnienia do 200MPa i przy zachowaniu stałej temperatury 500°C (proces krystalizacji).

Przesycenie: Jeżeli stężenie rozpuszczalnych związków galu w nadkrytycznym roztworze amoniakalnym jest wyższe niż rozpuszczalność azotku zawierającego gal w danych warunkach fizyko-chemicznych, to **przesycenie** nadkrytycznego roztworu amoniakalnego względem azotku zawierającego gal w tych warunkach można zdefiniować jako różnicę tego stężenia i rozpuszczalności. Rozpuszczając azotek zawierający gal w układzie zamkniętym można osiągnąć stan przesycenia na przykład zwiększając temperaturę lub zmniejszając ciśnienie.

Transport chemiczny azotku zawierającego gal w nadkrytycznym roztworze amoniakalnym to ciągły proces obejmujący rozpuszczanie w nadkrytycznym roztworze materiału źródłowego zawierającego gal, przenoszenie przez nadkrytyczny roztwór rozpuszczalnych związków galowych, jak również krystalizację azotku zawierającego gal z przesyconego roztworu nadkrytycznego. Ogólnie, siłą napędową transportu chemicznego może być różnica temperatur, różnica ciśnień, różnica stężeń, lub też chemiczne lub fizyczne różnice pomiędzy rozpuszczanym materiałem źródłowym, a produktem krystalizacji. Dzięki sposobowi według wynalazku można uzyskać objętościowy monokrystaliczny azotek zawierający gal w wyniku transportu chemicznego w warunkach różnicy temperatur, przy czym konieczne jest utrzymywanie wyższej temperatury w strefie krystalizacji niż w strefie rozpuszczania.

Zarodek został wymieniony w treści opisu. Ze względu na to, że ma on zasadniczy wpływ na jakość krystalizowanego azotku zawierającego gal, należy wybrać zarodek dobrej jakości, takiej samej jak uzyskiwany kryształ. W szczególności można zastosować zarodek posiadający powierzchnię homoepitaksjalną wykazującą przewodnictwo elektryczne typu n, np. domieszkowaną Si. Tego typu zarodki są wytwarzane metodami wzrostu azotków zawierających gal z fazy gazowej, takimi jak HVPE czy MOCVD, a domieszkowanie Si podczas procesu wzrostu w ilości od 10^{16} do $10^{21}/\text{cm}^3$ nadaje im przewodnictwo elektryczne typu n. Można też użyć zarodka złożonego, w którym na podłożu typu np. SiC, bezpośrednio lub za pośrednictwem buforowej warstwy AlN, osadzono warstwę GaN domieszkowaną Si.

Spontaniczna krystalizacja z przesyconego nadkrytycznego roztworu amoniakalnego oznacza niepożądany proces nukleacji i wzrostu kryształów azotku zawierającego gal pojawiający się wewnątrz autoklawu w dowolnym miejscu za wyjątkiem powierzchni zarodka. Definicja obejmuje też wzrost na powierzchni zarodka, w którym uzyskiwany kryształ ma orientację odmienną od orientacji zarodka.

Selektywna krystalizacja na zarodku oznacza proces krystalizacji zachodzącej na powierzchni zarodka w nieobecności spontanicznej krystalizacji,

lub też gdy spontaniczna krystalizacja występuje w zaniedbywalnym stopniu. Jest to proces niezbędny dla otrzymania monokrystalu objętościowego, a zarazem jeden z elementów niniejszego wynalazku.

Temperatura i ciśnienie reakcji: W przykładach przedstawionych w niniejszym wynalazku pomiar rozkładu temperatury wewnątrz autoklawu został wykonany przy pustym autoklawie, a więc bez nadkrytycznego roztworu amoniakalnego. Wobec tego nie są to rzeczywiste temperatury procesu prowadzonego w warunkach nadkrytycznych. Pomiar ciśnienia był dokonywany bezpośrednio lub obliczany na podstawie danych fizykochemicznych rozpuszczalnika amoniakalnego dla zakładanej temperatury procesu i objętości autoklawu.

Autoklaw zawiera zamkniętą komorę reakcyjną, w której przeprowadzana jest krystalizacja w środowisku o charakterze amonozasadowym w zakresie temperatur i ciśnień wspomnianych powyżej.

Szczegółowy opis autoklawu do stosowania przy realizacji sposobu według wynalazku podany jest w dalszej części opisu.

GaN wykazuje dobrą rozpuszczalność w nadkrytycznym NH_3 , o ile wprowadzi się do niego metale alkaliczne i/lub ich związki, takie jak KNH_2 . Wykres z Fig. 1 przedstawia rozpuszczalność GaN w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym w funkcji ciśnienia dla temperatur 400°C i 500°C , przy czym rozpuszczalność jest zdefiniowana poprzez procent molowy: $S_m \equiv [\text{GaN}^{\text{roztwór}} : (\text{KNH}_2 + \text{NH}_3)] \times 100\%$. W zaprezentowanym przypadku rozpuszczalnikiem jest roztwór KNH_2 w nadkrytycznym amoniaku o stosunku molowym $x \equiv \text{KNH}_2 : \text{NH}_3$ równym 0,07. Z wykresu wynika, że rozpuszczalność jest rosnącą funkcją ciśnienia oraz malejącą funkcją temperatury. Na podstawie stwierdzonych zależności możliwa jest optymalizacja parametrów warstwy objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal otrzymywanej na drodze jego rozpuszczania w warunkach wyższej rozpuszczalności oraz krystalizacji w warunkach niższej rozpuszczalności w pierwszym etapie sposobu według wynalazku. W szczególności, ujemny współczynnik temperaturowy oznacza, że w obecności gradientu temperatury transport chemiczny azotku zawierającego gal wystąpi ze strefy rozpuszczania o niższej temperaturze do strefy krystalizacji o wyższej temperaturze. Okazało się, że również inne związki galu, a nawet gal metaliczny, mogą być źródłem amonowych kompleksów galowych. Na przykład, do rozpuszczalnika o podanym wyżej składzie można wprowadzić kompleksy galowe wychodząc z najprostszego substratu, jakim jest metaliczny gal. Poprzez odpowiednią zmianę warunków (np. podwyższenie temperatury), otrzymuje się roztwór przesycony względem azotku zawierającego gal i uzyskuje krystalizację na zarodkach. Sposób ten umożliwia wzrost objętościowego, monokrystalicznego azotku zawierającego gal na zarodku i prowadzi w pierwszym etapie obecnego sposobu do wytworzenia stechiometrycznego azotku galu, otrzymywanego w postaci

monokrystalicznej objętościowej warstwy na kryształ z zarodkowym z azotku galu.

W drugim etapie sposobu według wynalazku prowadzi się proces wygrzewania produktu otrzymanego w etapie pierwszym w typowym urządzeniu do osadzania epitaksjalnych warstw półprzewodnikowych metodą MOCVD. Jednakże, nie wprowadza się żadnych reagentów stosowanych w osadzaniu warstw epitaksjalnych, a jedynie wygrzewa się azotek zawierający gal w strumieniu gazu obojętnego, ewentualnie z dodatkiem tlenu.

Jak wspomniano wyżej, wygrzewanie można prowadzić jednostopniowo lub wielostopniowo, aż do osiągnięcia pożądanego stopnia oczyszczenia objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal otrzymanego w pierwszym etapie procesu.

Na załączonym rysunku Fig. 4 przedstawiono wyniki otrzymane w pomiarach spektroskopii ramanowskiej. Przy ustalonej długości fali światła wzbudzającego rejestrowano widmo fononowe badanego materiału. Dla oszlifowanej próbki objętościowego monokrystalicznego azotku galu (usunięto powierzchniową warstwę o grubości 60 μm) otrzymanego zgodnie z pierwszym etapem sposobu według wynalazku uzyskano widmo o pikach charakterystycznych dla GaN jednakże nieznacznie przesuniętych w kierunku niższych długości fal. Po jednokrotnym wygrzaniu próbki w atmosferze azotu do temperatury 1000°C ponownie zmierzono widmo ramanowskie i zaobserwowano przesunięcie obserwowanych pików w kierunku wyższych energii oraz zmniejszenie szerokości linii, co świadczy o poprawie jakości krystalicznej (usunięcie zanieczyszczeń) badanej próbki w wyniku jej wygrzewania w atmosferze gazu obojętnego, zgodnie z drugim etapem sposobu według wynalazku.

Jeśli chodzi o inne właściwości fizyczne badanej próbki, posiadała ona powierzchniową gęstość dyslokacji poniżej $10^5/\text{cm}^2$, a szerokość połówkowa reflektu rentgenowskiego od płaszczyzny (0002) wynosiła około 100 arcsec.

Pierwszy etap sposobu według obecnego wynalazku może być realizowany w reaktorach o różnych konstrukcjach.

Urządzenie do otrzymywania monokrystalicznego azotku zawierającego gal składa się z autoklawu do wytworzenia nadkrytycznego rozpuszczalnika, wyposażonego w instalację do ustalenia przepływu konwekcyjnego oraz pieca lub zespołu pieców wyposażonego lub wyposażonych w urządzenia grzejne i/lub urządzenia chłodzące. Zespół pieców ma strefę wysokotemperaturową, pokrywającą się ze strefą krystalizacji autoklawu posiadającą urządzenia grzejne oraz strefę niskotemperaturową, pokrywającą się ze strefą rozpuszczania autoklawu z urządzeniami grzejnymi i/lub chłodzącymi. Ponadto można użyć zespół pieców ze strefą wysokotemperaturową posiadającą urządzenia grzejne i/lub chłodzące, oraz strefą niskotemperaturową z urządzeniami grzejnymi i/lub chłodzącymi. Instalacja do ustalenia przepływu konwekcyjnego może być

wykonana w formie przegrody poziomej lub przegród poziomych posiadających centralne i/lub obwodowe otwarcia, rozdzielających strefę krystalizacji i strefę rozpuszczania. W autoklawie materiał źródłowy umieszczony jest w strefie rozpuszczania, a zarodek - w strefie krystalizacji. Przepływ nadkrytycznego roztworu pomiędzy strefami rozpuszczania i krystalizacji jest ustalany przez wyżej wymienioną instalację. Strefa rozpuszczania znajduje się powyżej przegrody poziomej, zaś strefa krystalizacji znajduje się poniżej przegrody poziomej.

W poniższych przykładach użyto autoklawu 1 przedstawionego schematycznie na rysunku Fig. 3 i Fig. 4.

Podstawowym składnikiem urządzenia jest autoklaw 1 do uzyskania rozpuszczalnika w stanie nadkrytycznym, zaopatrzony w instalację 2 pozwalającą uzyskać transport chemiczny w roztworze nadkrytycznym wewnątrz autoklawu 1. Autoklaw 1 jest umieszczony w komorze 3 zespołu dwóch pieców 4 zaopatrzonych w urządzenia grzejne 5 i/lub chłodzące 6 i zabezpieczony w żądanym położeniu względem pieców 4 za pomocą śrubowego zespołu blokującego 7. Piece 4 są osadzone na łożu 8 i zabezpieczone za pomocą stalowych taśm 9 owiniętych wokół pieców 4 i łoża 8. Łoże 8 wraz z zespołem pieców 4 jest osadzone obrotowo w podstawie 10 i zabezpieczane w żądanym położeniu kątowym za pomocą blokady kołkowej 11, dzięki czemu reguluje się szybkość oraz rodzaj przepływu konwekcyjnego w autoklawie 1. W autoklawie 1 umieszczonym w zespole pieców 4 występuje przepływ konwekcyjny nadkrytycznego roztworu, ustalany instalacją 2, wykonaną w formie przegrody poziomej 12 zajmującej powyżej 70% powierzchni przekroju poprzecznego autoklawu, rozdzielającą w autoklawie 1 strefę rozpuszczania 13 i strefę krystalizacji 14. Przegroda pozioma 12 umieszczona jest w miejscu położonym mniej więcej w połowie długości autoklawu. Wysokość temperatury poszczególnych stref w autoklawie 1, w zakresie temperatur od 100 do 800°C, jest ustalana na piecach 4 za pomocą urządzenia sterowniczego 15. W autoklawie 1 strefa rozpuszczania 13 pokrywająca się ze strefą niskotemperaturową zespołu pieców 4, jest umiejscowiona powyżej poziomej przegrody lub poziomych przegród 12 i wprowadza się w tą strefę 13 materiał źródłowy 16. Materiał źródłowy wprowadzany jest w ilości takiej, by jego objętość nie przekraczała 50% objętości strefy rozpuszczania. Materiał źródłowy w postaci metalicznego galu, wprowadzany jest do tygli w ilości takiej, by objętość ograniczona tyglami nie przekraczała 80% objętości strefy rozpuszczania. Strefa krystalizacji 14 pokrywa się ze strefą wysokotemperaturową pieca 4 i jest umiejscowiona poniżej poziomej przegrody lub poziomych przegród 12. W strefie tej osadzony jest zarodek 17, przy czym miejsce osadzenia tego zarodka 17 jest ustalone poniżej miejsca krzyżowania się konwekcyjnego strumienia wznoszącego i opadającego, ale nieco powyżej dna pieca. Strefa, w której znajduje się regulująca przepływ konwekcyjny instalacja 2, wyposażona jest w urządzenie chłodzące umożliwiające jej schłodzenie 6. Dzięki temu tworzy się określona różnica temperatur pomiędzy strefą

rozpuszczania 13 a strefą krystalizacji 14. Na wysokości dna strefy krystalizacji znajduje się urządzenie chłodzące 18, które pozwala na jej szybkie schłodzenie po zakończeniu procesu i wydawnie zapobiega rozpuszczaniu się kryształu w czasie wychładzania pieca po procesie krystalizacji.

Wyżej wymieniony autoklaw wysokociśnieniowy zbudowany jest typowo ze stopu zawierającego zasadniczo Ni, Cr i Co, ale zawierającego również takie pierwiastki jak Ti, Fe, Al, Si oraz Mn i w warunkach procesu może być źródłem domieszek wskazanych pierwiastków w otrzymywanym azotku zawierającym gal.

Jak wspomniano, ze względu na fakt, że podłoże jest otrzymywane w nadkrytycznym roztworze amoniakalnym zawierającym jony metali alkalicznych, to również i ono zawiera metale alkaliczne w ilości około 0,1 ppm lub wyższej niż 0,1 ppm. Objętościowy monokrystaliczny azotek zawierający gal wytworzony zgodnie z wynalazkiem może zawierać ponad 1,0 ppm, a nawet ponad 10 ppm metali alkalicznych. Ustalono, że jeszcze przy zawartości metali alkalicznych na poziomie 500 ppm eksploatacyjne parametry produktu otrzymywanego sposobem według wynalazku są zadowalające

Ze względu na chęć uniknięcia korozji aparatury w pierwszym etapie sposobu według wynalazku, do rozpuszczalnika celowo nie wprowadza się związków pierwiastków grupy XVII (chlorowców). Ślady zanieczyszczeń halogenkowych mogą dostać się do układu wyłącznie w postaci ewentualnych śladowych zanieczyszczeń materiałów wyjściowych, zwłaszcza metali alkalicznych. Z tego względu zawartość pierwiastków grupy XVII w produkcie otrzymywanym sposobem według wynalazku wynosi mniej niż około 0,1 ppm.

W objętościowym monokrystalicznym azotku wytwarzanym sposobem według wynalazku część Ga może być zastąpiona przez Al. Stała sieci objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal może być regulowana dzięki możliwości płynnej zmiany stosunku Ga do Al. Jak wspomniano wyżej, azotek zawierający gal ma postać $Al_xGa_{1-x}N$, gdzie $0 \leq x < 1$.

Objętościowy monokrystaliczny azotek zawierający gal może być domieszkowany domieszkami typu donorowego (np. Si, O) i/lub akceptorowego (np. Mg, Zn, Cd) i/lub magnetycznego (np. Ni, Mn, Cr) w koncentracjach od 10^{17} do $10^{21}/cm^3$. Domieszki te w podanych koncentracjach zmieniają optyczne, elektryczne i magnetyczne własności azotku zawierającego gal w sposób pożądany ze względu na przewidywane zastosowania w urządzeniach optoelektrycznych.

Sposobem według wynalazku można uzyskać objętościowy monokrystaliczny azotek zawierający gal o powierzchniowej gęstości dyslokacji niższej od $10^4/cm^2$ i jednocześnie o szerokości połówkowej refleksu rentgenowskiego od płaszczyzny (0002) poniżej 60 arcsec.

Zarodki, stosowane w pierwszym etapie sposobu według wynalazku otrzymywane mogą być znanymi metodami, opisanymi w literaturze.

Korzystnie zarodek jest kryształem azotku zawierającego gal oraz ewentualnie jeden lub kilka innych metali z grupy XIII, a przynajmniej zawiera warstwę takiego azotku. Odpowiednie kryształy azotku zawierającego gal uzyskuje się wcześniej omówionymi znanymi sposobami. Przykładowo, kryształy azotku zawierającego gal można uzyskać w wyniku spontanicznej krystalizacji z nadkrytycznego roztworu amoniakalnego. Źródłem odpowiednich zarodków mogą być również metody syntezy GaN polegające na osadzaniu heteroepitaksjalnym z wykorzystaniem halogenków w fazie gazowej (HVPE). Metoda ta pozwala na otrzymywanie w sposób powtarzalny zarodków o dużych wymiarach - do około 5 cm średnicy. Kryształy takie wytwarza wielu producentów, m.in. NICHIA, ATMI, TDI, SUMITOMO i inni. Zarodki można uzyskać także metodą HNP, w której wzrost kryształów jest prowadzony w stopionym galu, przy zastosowaniu atmosfery azotu pod wysokim ciśnieniem. Ostatnio ukazała się publikacja ["Growth of bulk GaN single crystals by the pressure-controlled solution growth method" T.Inoue, Y.Seki, O.Oda, S.Kurai, Y.Yamada, T.Taguchi, J. Cryst. Growth 229, 35-40 (2001)], gdzie autorzy opisali sposób otrzymywania GaN zbliżony do HNP, w którym wzrost kryształu jest inicjowany nie przez różnicę temperatur w obrębie tygla ze stopionym galem, ale poprzez powolne podnoszenie ciśnienia azotu przy ustalonej jednorodnej temperaturze. Tą metodą udało się uzyskać monokryształy GaN a średnicy do 10 mm. Inna jeszcze metoda wytwarzania zarodków polega na stapianiu mieszaniny azydku sodu, metalicznego galu i metalicznego sodu. Pod wpływem temperatury azydek sodu ulega rozkładowi z uwolnieniem atomowego azotu, który wiązany jest przez gal, z wytworzeniem pożądanego azotku galu.

Poniższe przykłady bliżej ilustrują obecny wynalazek nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I

W pierwszym etapie, w wysokociśnieniowym autoklawie o objętości 36 cm³ w strefie rozpuszczania umieszczono 1,6 g materiału źródłowego w postaci azotku galu wyprodukowanego metodą HVPE, w strefie krystalizacji umieszczono zarodki azotku galu również uzyskane metodą HVPE o łącznej masie 0,8 g, oraz wprowadzono 3,56 g metalicznego potasu o czystości 4N. Autoklaw napełniono 14,5 g amoniaku (5N) i zamknięto. Autoklaw został potem wprowadzony do zespołu pieców i zagrzany do temperatury 425°C. Ciśnienie wewnątrz autoklawu wynosiło około 150 MPa. Po upływie jednego dnia temperaturę strefy rozpuszczania zmniejszono do 400°C, zaś temperaturę strefy krystalizacji zwiększono do 450°C i w tych warunkach utrzymywano autoklaw przez następne 8 dni (wykres Fig. 2). Po procesie stwierdzono częściowe rozpuszczenie materiału źródłowego w strefie rozpuszczania oraz przyrost azotku galu na zarodkach HVPE GaN w strefie krystalizacji.

Przykład II

W pierwszym etapie, w wysokociśnieniowym autoklawie o objętości $35,6 \text{ cm}^3$ w strefie rozpuszczania umieszczono jako materiał źródłowy 1g azotku galu otrzymanego metodą HVPE, zaś w strefie krystalizacji umieszczono zarodek w postaci azotku galu otrzymanego metodą HVPE o grubości około $200 \text{ }\mu\text{m}$ oraz polu powierzchni $2,5 \text{ cm}^2$. Do autoklawu wprowadzono również 1,2 g metalicznego Ga o czystości 6N oraz 2,2 g, metalicznego potasu o czystości 4N. Następnie autoklaw napełniono amoniakiem (5N) w ilości 15,9 g, zamknięto, wprowadzono do zestawu pieców i zagrzano do temperatury 200°C . Po upływie 3 dni, po których nastąpiło całkowite przeprowadzenie metalicznego galu do roztworu w postaci rozpuszczalnych związków galu, temperaturę podniesiono do 450°C , przy której ciśnienie wewnątrz autoklawu wyniosło około 230MPa. Po upływie jednego dnia temperaturę strefy krystalizacji zwiększono do 500°C , zaś temperaturę strefy rozpuszczania obniżono do 370°C i w tych warunkach utrzymywano autoklaw przez następne 20 dni (wykres Fig. 3). W wyniku procesu nastąpiło częściowe rozpuszczenie materiału źródłowego w strefie rozpuszczania oraz przyrost azotku galu na zarodku w formie obustronnych monokrystalicznych warstw o łącznej grubości około $350 \text{ }\mu\text{m}$.

Przykład III


Objętościowy monokrystaliczny azotek galu wytworzony jak w przykładzie I albo II, poddano szlifowaniu i polerowaniu zdejmując warstwę zewnętrzną o grubości około $60 \text{ }\mu\text{m}$. Tak przygotowaną próbkę wprowadzono do reaktora stosowanego typowo w metodzie MOCVD i wygrzewano w strumieniu azotu w temperaturze poniżej 1000°C łącznie przez około 5 godzin

Przed i po wygrzewaniu próbkę badano metodą spektroskopii ramanowskiej, a uzyskane widma potwierdziły poprawę jakości krystalicznej azotku zawierającego gal.

Zgłaszający:

1. AMMONO Sp. z o.o.
2. NICHIA CORPORATION

Pełnomocnik:



Ewa Malewska
Rzecznik patentowy

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób zmniejszania poziomu zanieczyszczeń w objętościowym monokrystalicznym azotku zawierającym gal, zwłaszcza o wzorze ogólnym $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, gdzie $0 \leq x \leq 1$, wytwarzanym w środowisku nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego, z dodatkiem mineralizatora, znamienny tym, że materiał źródłowy zawierający gal o wzorze ogólnym $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, w którym $0 \leq x \leq 1$, lub jego prekursor, bądź prekursory przeprowadza się stopniowo do nadkrytycznego roztworu amoniakalnego i prowadzi się selektywną krystalizację azotku zawierającego gal na co najmniej jednym zarodku, w temperaturze wyższej niż temperatura rozpuszczania materiału źródłowego i/lub pod ciśnieniem niższym niż ciśnienie rozpuszczania materiału źródłowego, a następnie otrzymany objętościowy monokrystaliczny azotek zawierający gal poddaje się procesowi wygrzewania w atmosferze gazu obojętnego, ewentualnie z dodatkiem tlenu, w temperaturze od około 600 do 1050°C otrzymując materiał o lepszej jakości krystalicznej niż przed wygrzewaniem.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako gaz obojętny stosuje się azot i/lub argon.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, znamienny tym, że wygrzewanie prowadzi się w atmosferze gazu obojętnego z dodatkiem tlenu, w ilości od 10 do 30 % objętościowych.
4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że proces wygrzewania prowadzi się jednoetapowo lub wieloetapowo aż do osiągnięcia pożądanego poziomu zanieczyszczeń takich jak wodór i/lub amoniak,

i/lub jony pochodzące od zanieczyszczeń powstających w procesie krystalizacji i/lub podczas wygrzewania.

Zgłaszający:

1. AMMONO Sp. z o.o.
2. NICHIA CORPORATION

Pełnomocnik:



Ewa Malewska
Rzecznik patentowy

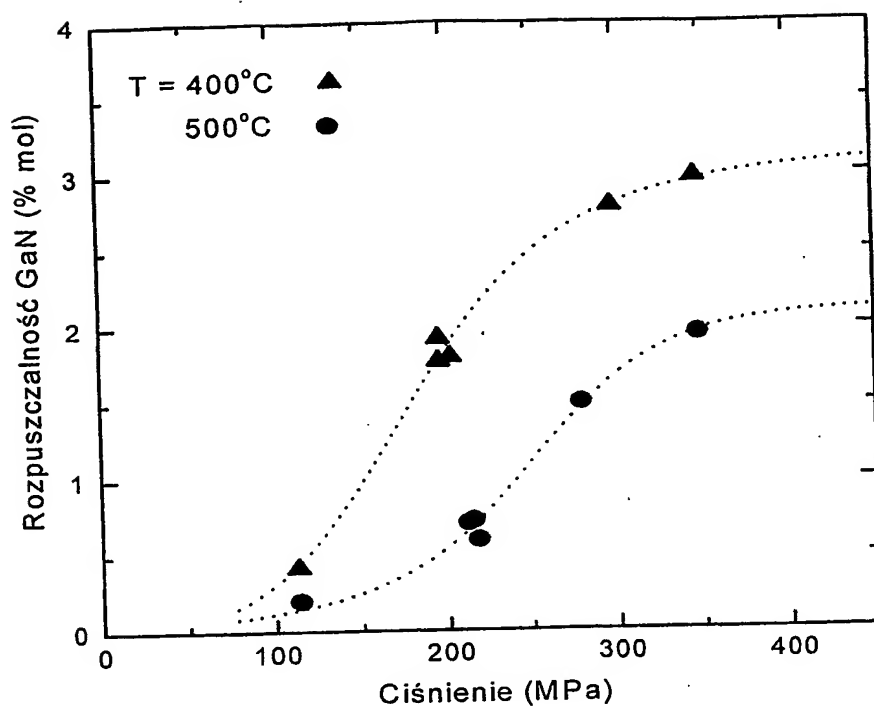


Fig. 1

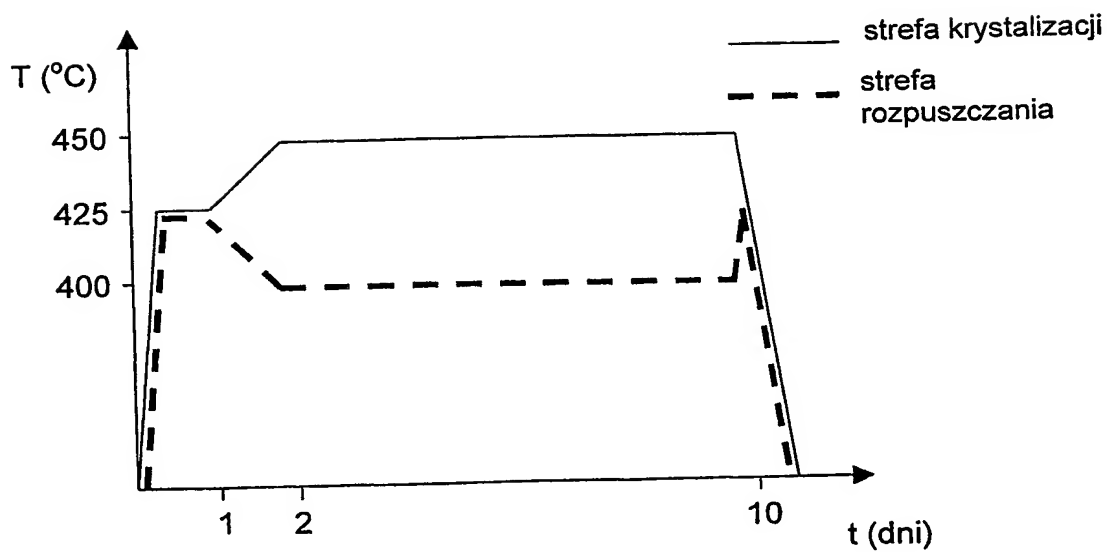


Fig. 2

Handwritten signature

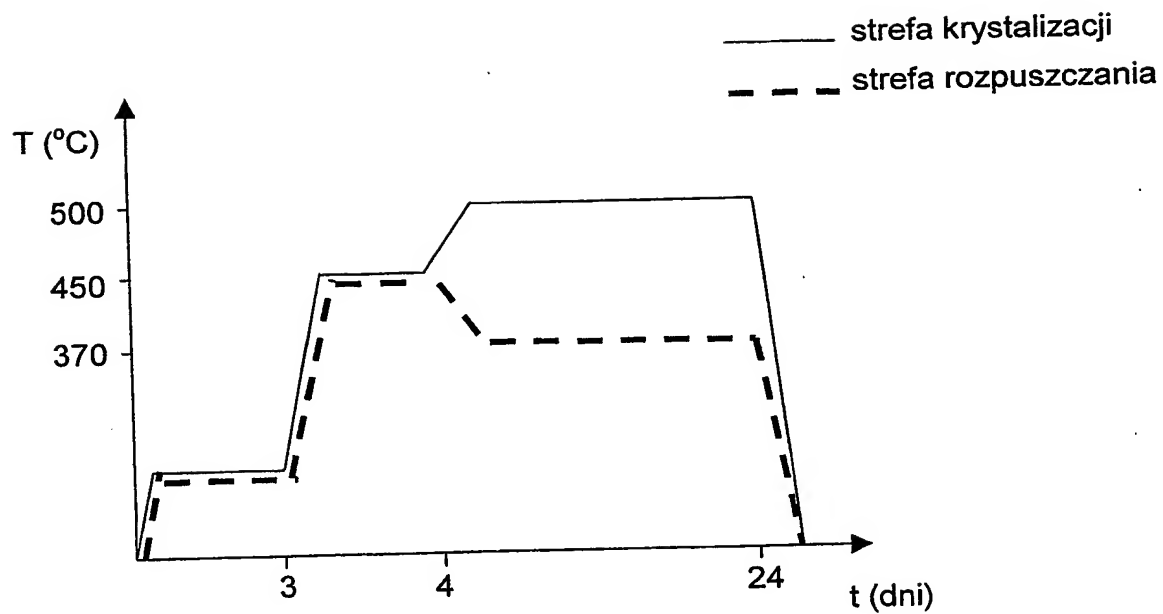


Fig. 3

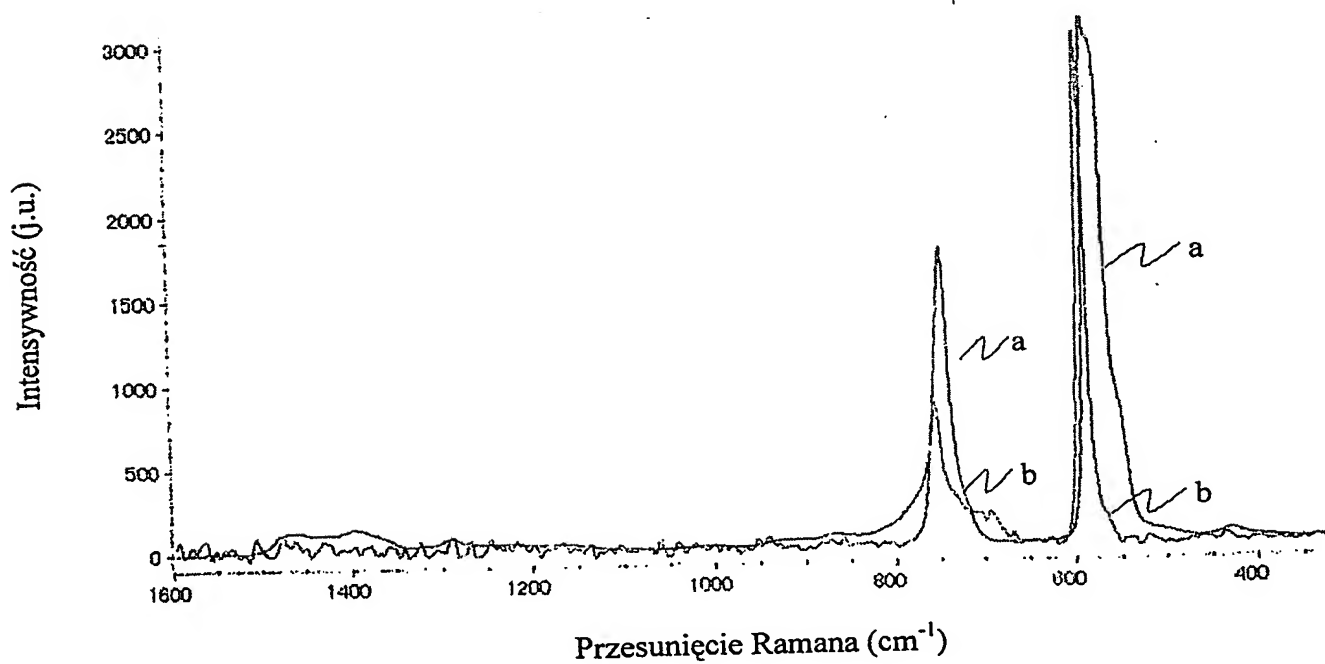


Fig. 4

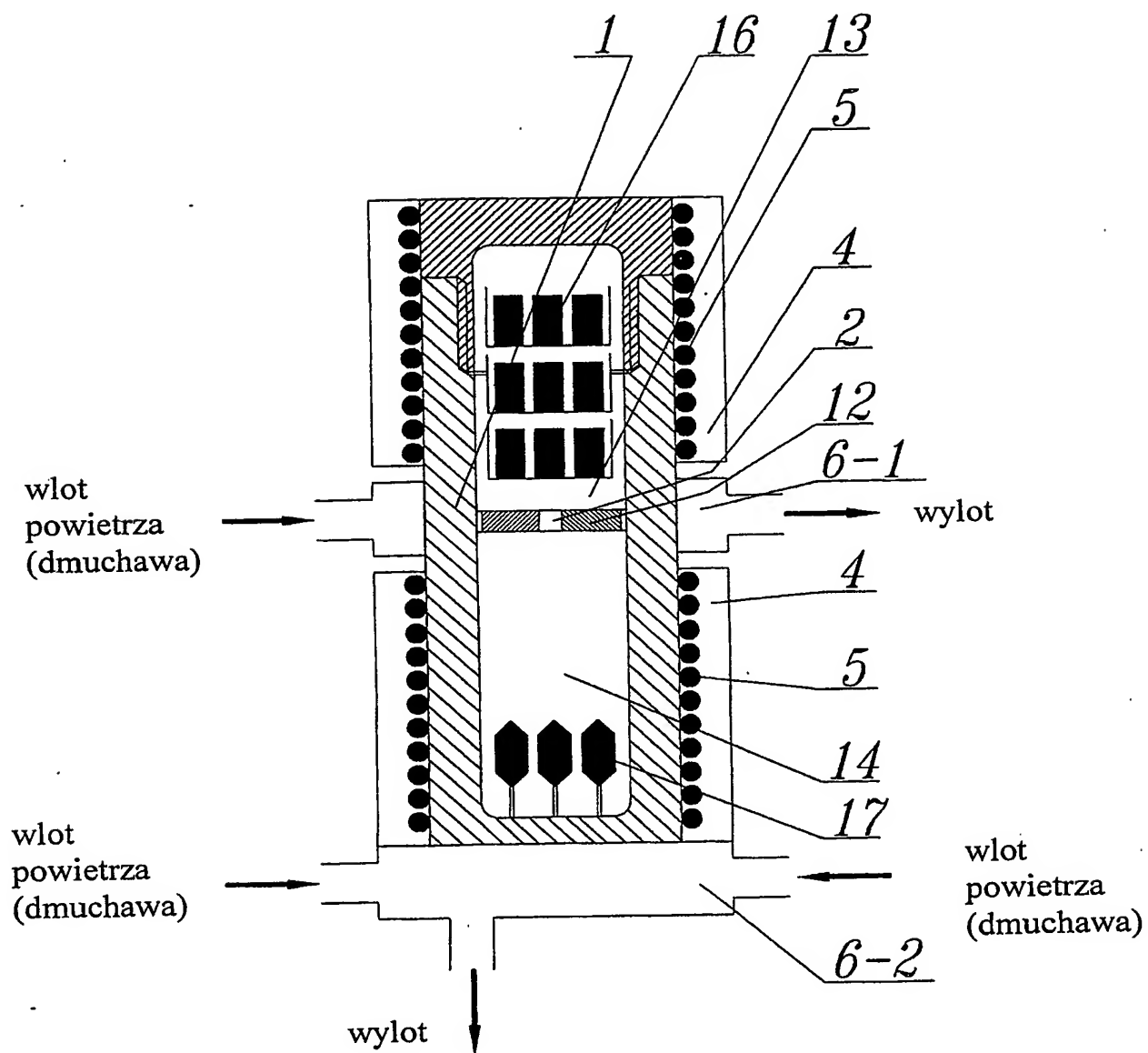


Fig. 5

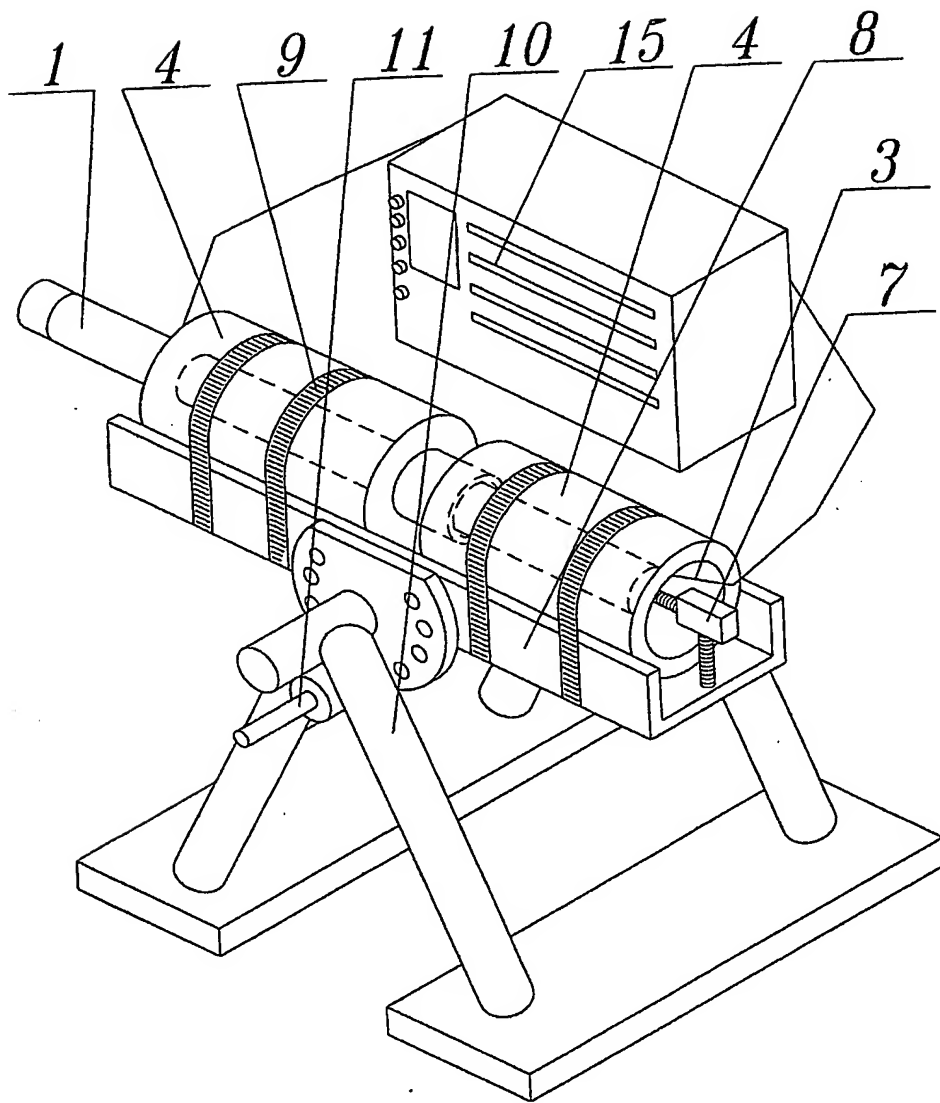


Fig. 6

C. Makem

WYKAZ OZNACZNIKÓW

- 1 - autoklaw
- 2 - instalacja do ustalenia przepływu konwekcyjnego
- 3 - komora zespołu pieców
- 4 - zespół pieców
- 5 - urządzenia grzejne
- 6 - urządzenia chłodzące
- 7 - śrubowy zespół blokujący
- 8 - łożo
- 9 - taśmy stalowe
- 10 - podstawa
- 11 - blokada kołkowa
- 12 - przegroda pozioma
- 13 - strefa rozpuszczania
- 14 - strefa krystalizacji
- 15 - urządzenie sterownicze
- 16 - materiał źródłowy
- 17 - zarodek
- 18 - urządzenie chłodzące

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.